Beiträge

zur

Constitution des Brasilins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

hohen philosophischen Facultät der Universität Würzburg

eingereicht von

Max Wiedemann

aus

Lindau.

Würzburg.

Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1883.

Herrn Professor Dr. MEDICUS spreche ich für die mir bei Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Mit dem Namen Brasilin bezeichnete *Chevreul* eine krystallisirte, gelbliche Substanz, die er aus dem Brasilien-Holze (von Caesalpinia echinata) durch Behandeln mit Wasser, Schütteln mit Bleioxyd, Versetzen mit Leimlösung, Filtriren, Eindampfen zur Trockene, Aufnahme in Alkohol und freiwilliges Verdunsten desselben erhielt. Ausser *Chevreul* haben sich noch *Bonsdorf* und später auch *Preisser* mit dem genannten Körper beschäftigt.

Die erste belangreichere Arbeit über das Brasilin stammt von *Bolley*[1]). In seiner Abhandlung „über den rothen Farbstoff des Sapanholzes“[2]) bemerkt *Bolley*, dass es weder ihm, noch anderen Chemikern gelungen sei, auf die von *Chevreul* erwähnte Weise Brasilin darzustellen. Als Ausgangsmaterial benützte er den krystallinischen Bodensatz eines längere Zeit hindurch mit Sapanholz-Extract gefüllten Fasses, welchen er als „rohes Brasilin“ bezeichnete.

Durch Auflösen dieses sogenannten rohen Brasilins in absolutem Alkohol, Filtriren und Verdunsten in der Wärme, erhielt *Bolley* bernsteingelbe Krystalle, welche genannter Autor nach der damit vorgenommenen Elementar-Analyse als aus

---

[1]) Journal für praktische Chemie 1864, Bd. 93, p. 351.

[2]) Sapanholz, synon. mit Brasilin-, Fernambuk-, Sankt Martha- und Nicaragua-Holz.

$C_{44}H_{20}O_{14} + 3HO$*)

bestehend betrachtet. Er macht dann auf die muthmasslichen Beziehungen aufmerksam, welche zwischen dem Brasilin und dem Hämatoxylin insoferne bestehen, als man aus Brasilin = $C_{44}H_{20}O_{14}$*) nach Abzug von Hämatoxylin = $C_{32}H_{14}O_{12}$*) den Rest Phenyl-Alkohol = $C_{12}H_6O_2$*) erhält und bestätigt schliesslich noch die Angaben von *Chevreul* und *Greiff*, nach welchen aus Brasilin mit Salpetersäure Pikrinsäure entstehe, die jedoch später von *Reim*[1]) als Styphninsäure (Trinitroresorcin) erkannt wurde.

Auch *E. Kopp*[2]) benützt als Ausgangsmaterial die dunkelrothbraunen Krusten, welche sich in den zur Bereitung und Aufbewahrung des Rothholz-Extractes dienenden Fässern nach und nach absetzen und nach seiner Angabe in der Hauptsache aus Brasilin und Brasilinkalk bestehen. Durch wiederholte trockene Destillation von Brasilin und Umkrystallisiren des Destillates erhielt *Kopp* ganz reines Resorcin. Nach ihm hat das wasserfreie Brasilin die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_7$ und würden dann folgende Beziehungen bestehen:

Hämatoxylin = $C_{16}H_{14}O_6$[3]) und
Resorcin = $C_6H_6O_2$
= Brasilin oder $C_{22}H_{18}O_7 + H_2O$.

Reim[4]) erwähnt, dass aus dem Brasilin durch Behandeln mit salpetriger Säure Brasileïn erhalten wird. Es wird dieses auch von *Benedict*[5]) mit dem Bemerken bestätiget, dass das Brasileïn nach der Formel $C_{66}H_{51}NO_{21}$ zusammengesetzt, — also stickstoffhaltig sei. Allein durch die späteren Arbeiten über diesen Körper ist mit Bestimmtheit nachge-

*) Alte Formel.
[1]) Bericht d. d. chem. Gesellschaft, Bd. 4, p. 334.
[2]) Bericht d. d. chem. Gesellschaft, Berlin 1873 p. 447.
[3]) Die Formel ist von *Gerhardt* aufgestellt worden.
[4]) Annal. d. Chemie 1875, Bd. 178, p. 92.
[5]) Bericht d. d. chem. Gesellschaft Bd. 4, p. 333.

wiesen, dass das Brasileïn keinen Stickstoff enthält und *Benedict's* Annahme daher eine irrige war.

Von *C. Liebermann* und *O. Burg*[1]) erschien eine Abhandlung über das Brasilin, in welcher statt der rein empirischen, aus den Analysen-Zahlen des Brasilins abgeleiteten Formel $C_{22}H_{20}O_7$ für das wasserfreie Brasilin die rationellere Formel $C_{16}H_{14}O_5$ aufgestellt wird. Nach genannten Autoren kann das Hämatoxylin als eine höhere Oxydationsstufe des Brasilins angesehen werden, da ersteres in der Kalischmelze Pyrogallussäure, letzteres dagegen in derselben Reaktion Resorcin liefert. Für diese Annahme sowohl, als auch für die vereinfachte Formel sprechen die von denselben weiterhin vorgenommenen Untersuchungen des Brasilins und seiner Derivate.

Bekannt und untersucht sind von letzteren

Tetracetbrasilin = $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$
Brasilinblei = $C_{16}H_{12}PbO_5 + H_2O$.
Chlorbrasilin = $C_{16}H_{12}Cl_2O_5$ und
Brombrasilin = $C_{16}H_{12}Br_2O_5$.

Für das von denselben Autoren ebenfalls dargestellte Brasileïn leiten sie die Formel $C_{16}H_{12}O_5$ ab.

Ueber einige neue Verbindungen des Hämateïns und Brasileïns berichten *J. Hummel* und *A. Perkin*[2]). Nach denselben entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Brasileïn ein saures Isobrasileïnsulfat, welches nach der Formel

$$C_{16}H_{11}O_4\Big\{^{H}_{SO_4}$$

zusammengesetzt erscheint.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Brasileïn in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, bildet sich ein Körper von der Formel $C_{16}H_{11}O_4Cl + H_2O$, welchem die Autoren den Namen Isobrasileïnchlorhydrin beilegten.

---

[1]) Bericht d. d. chem. Gesellsch. Bd. 9, 1883.

[2]) Bericht d. d. chem. Gesellsch. 1882.

Ebenso fanden dieselben, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Brasileïn, in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, ein Brasileïnbromid entsteht, welches mit der Formel $C_{16}H_{11}O_4Br$ gut übereinstimmte.

Schliesslich sei, bei den bestehenden Analogieen zwischen Brasilin und Hämatoxylin, noch der neuesten Untersuchung des letzteren von *Erdmann* und *Schultz*[1]) gedacht, welche für die vorliegende Arbeit desshalb interessant ist, weil die Verfasser mit denselben chemischen Hülfs- resp. Reduktions-Mitteln arbeiteten und hiebei zu wesentlich anderen Resultaten gelangten, welche durch die chemische Constitution des Hämatoxylins allein wohl nicht bedingt sein können. Es gilt dies insbesondere von der Hämatoxylin-Kali-Schmelze und der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hämatoxylin, bei welchen *Erdmann* und *Schultz* weitgehende Zersetzungsproducte in nicht greifbarer Form erhielten, während bei der Einwirkung derselben Agentien auf Brasilin besser charakterisirte Körper resultirten, deren nähere Darstellungsweise und Beschreibung in nachstehendem erfolgt.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung reinen Brasilins diente auch für vorliegende Arbeit das schon oben erwähnte sogenannte Rohbrasilin, von welchem, in Folge gütiger Vermittlung des Herrn Professor Dr. *Medicus*, Herr *R. Geigy* in Basel dem technologischen Kabinete eine beträchtliche Quantität in liberalster Weise zur Verfügung stellte. Diese, nach *Liebermann*, aus Brasilin und Brasilinkalk bestehenden, rothbraunen, harten Krusten wurden gepulvert mit Weingeist unter Zusatz von etwas Salzsäure digerirt, filtrirt und so durch Verdampfen des intensiv rothbraunen Filtrates stark gefärbtes krystallisirtes Brasilin erhalten. Behandelt man dieses wei-

[1]) Annal. d. Chemie, Oktober 1882.

ter, indem man es mit kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und schwefeliger Säure löst, krystallisiren lässt und diese Manipulation mehrmals wiederholt, so erhält man endlich vollkommen weisse, atlasglänzende, zarte Nadeln, welche sich jedoch trotz aller Vorsicht bei der Aufbewahrung roth färben. Neben diesen glänzenden, feinen Krystallnadeln erhält man beim Beginne der Krystallisation, also aus concentrirter Lösung, kleine zusammenhängende Kryställchen von bernsteingelber Farbe und anscheinend octaëdrischer Form, welche wasserfrei sind, während die erst beschriebenen Krystalle Wasser enthalten.

Es empfiehlt sich, bei der Darstellung reinen Brasilins aus dem sogenannten Rohbrasilin starken Weingeist zu verwenden und bei gewöhnlicher Temperatur zu digeriren, da man hiedurch die gleichzeitige Lösung des in den Krusten sonst noch enthaltenen Extractes, welches sich beim Abkühlen mit den Krystallen abscheidet und denselben äusserst zähe adhaerirt, vermeidet. Auch aus dem käuflichen Fernambukholze wurde auf diese Weise krystallisirtes Brasilin bereitet, doch ist die Ausbeute davon so gering (aus einem Kilo Fernambukholz wurden nur fünf Gramm, also ein halbes Procent, reines krystallisirtes Brasilin, aus Rohbrasilin dagegen circa 50 Procent erhalten), dass sich die Mühe der Darstellung kaum lohnen dürfte.

Mit Bleiacetat gibt die wässerige Lösung des reinen krystallisirten Brasilins einen weissen flockigen Niederschlag, der sich rasch roth färbt. Salpetersaures Kupfer bewirkt zuerst eine Rothfärbung, die nach und nach dunkler wird. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein rothbrauner flockiger Niederschlag ab. Salpetersaures Silber wird reducirt. Eisenchlorid erzeugt einen violetten, Quecksilberchlorid einen bräunlichen und Zinnchlorid einen schön carmoisinfarbenen Niederschlag.

Versuche zur ganzen oder theilweisen Eliminirung der Sauerstoffatome aus dem Brasilin wurden hauptsächlich nach zwei Richtungen gemacht und zwar

1. durch Erhitzen des Brasilins mit Jodwasserstoffsäure und
2. durch Destillation des Brasilins mit Zinkstaub.

Ferner wurden Versuche zur Spaltung des Brasilins mit schmelzendem Aetzkali angestellt.

Erhitzen des Brasilins mit Jodwasserstoffsäure.

Reines Brasilin (10 gr), amorpher Phosphor (5 gr) und Jodwasserstoffsäure (100 gr) von 1,5 sp. Gew. wurden in einer Retorte mit Rückflusskühler mehrere Stunden lang zum Kochen erhitzt.

Schon während des Kochens ballt sich das Brasilin zusammen und bildet nach dem Abkühlen der Retorte einen Klumpen von schwarzbrauner Farbe, der sich weder in kaltem noch in heissem Wasser, wohl aber in Weingeist löst. Nachdem die Lösung behufs Trennung von amorphem Phosphor filtrirt war, wurde das vollkommen klare dunkelbraune Filtrat verdampft und der Trockenrückstand mit verdünnter Aetznatronflüssigkeit unter mässiger Erwärmung behandelt, wobei sich derselbe wieder vollständig löste. Diese alkalische Lösung wurde nun unter Umrühren in verdünnte Salzsäure eingetragen, so dass letztere in schwachem Ueberschusse blieb. Hiebei schied sich ein voluminöser, dunkelrothbrauner Körper aus, der sich durch Auswaschen mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion rein erhalten liess. Die Manipulation des Auflösens in Aetznatron und Ausfällens mit Salzsäure wurde noch einigemale wiederholt, ohne dass jedoch der Körper dadurch sich wesentlich heller färbte. In obiger Weise gereinigt und getrocknet,

stellt der neue Körper nach dem Zerreiben ein amorphes dunkelbraunrothes Pulver dar, welches sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften von dem Brasilin wesentlich unterscheidet.

In Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten ist dieses veränderte Brasilin, besonders beim Erwärmen, leicht und mit dunkelbrauner Farbe löslich, unlöslich dagegen in Benzol und Chloroform. Aether und destillirtes Wasser lösen beim Erwärmen etwas von demselben auf und färben sich schwach, doch scheidet sich das Gelöste beim Erkalten grösstentheils wieder aus. Die wässrige Lösung zeigt keine Fluorescenz.

In kalter Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure ist der Körper unlöslich, Kochhitze dagegen bedingt eine begrenzte Löslichkeit desselben. Salzsäure bleibt hiebei farblos, färbt sich aber, mit Alkalien neutralisirt, bei Eintritt der Neutralisation plötzlich röthlich gelb, die weingelbe schwefelsaure und salpetersaure Lösung färbt sich in diesem Augenblicke tiefgelb, während die röthlichbraune essigsaure Lösung im Momente der Neutralisation in eine prachtvoll kirschrothe übergeht. Dabei zeigt die essigsaure und schwefelsaure neutrale Lösung eine intensive, smaragdgrüne Fluorescenz, die salz- und salpetersaure Lösung dagegen nicht.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist folgende:

I. 0,1408 gr Substanz = 0,0688 gr H_2O und 0,3666 gr CO_2.
II. 0,1030 gr Substanz = 0,0487 gr H_2O und 0,2679 gr CO_2.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	(für $C_{16}H_{14}O_4$)
C =	71,01	70,97	71,11
H =	5,43	5,25	5,19
O =	—	—	23,70
			100,00

Mithin ist die Umänderung des Brasilins in obigen neuen Körper durch die Eliminirung von 1 At. O bedingt. Da bei den folgenden Versuchen von demselben noch mehrfach die Rede ist, so soll derselbe in dieser Abhandlung der Kürze halber mit dem Namen Brasinol bezeichnet werden. — In der nämlichen Weise wurden noch weitere Quantitäten von Brasilin mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure, letztere in steigender Concentration, von 1,5 dann 1,7 und zuletzt von 1,9 spezifischem Gewichte, durch mehrere Stunden zum Kochen erhitzt, aber stets nur Brasinol erhalten.

Ein analoger Versuch wurde mit 10 gr Brasilin, 30 gr metallischem Zinn und 60 gr Chlorwasserstoffsäure (1,12 spec. Gew.) ausgeführt und hiebei gleichfalls Brasinol erhalten, doch fand sich dasselbe mit noch unverändertem Brasilin vermischt.

Um eine energischere Einwirkung herbeizuführen, erhitzte man nun Brasilin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in zugeschmolzenen Glasröhren während acht Stunden auf 170°. Dann wurden die Glasröhren geöffnet: es war keine Gasentwicklung, auch keine Spannung beim Oeffnen bemerkbar. Die Jodwasserstoffsäure zeigte sich nahezu entfärbt. Der feste dunkelbraune Rückstand, der nach der Form der Röhren längliche Krusten bildet, wird zur Entfernung anhängender Jodwasserstoffsäure mit Wasser abgewaschen (hiebei tritt eine intensive smaragdgrüne Fluorescenz auf) und wie oben näher angegeben, rein dargestellt. Es ist wiederum Brasinol.

Nunmehr wurde der Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass statt des Brasilins das dargestellte Brasinol und statt der schwächeren Jodwasserstoffsäure eine solche von 1,96 sp. Gew. verwendet wurden. Nach fünfstündiger vorsichtiger Erhitzung der zugeschmolzenen Glasröhre, wobei

sich die Temperatur bis auf 165° steigerte, zerplatzte dieselbe mit heftiger Detonation und unter Entwicklung grosser Mengen von Phosphorwasserstoffgas, ausserdem liessen die so gut als möglich gesammelten festen Rückstände des Röhreninhaltes eine bereits eingetretene Veränderung desselben erkennen.

In Folge dessen wurde die nochmalige Erhitzung von Brasinol in zugeschmolzenen Glasröhren mit der Vorsicht ausgeführt, dass die Temperatur nicht über 150° stieg. Nach circa zwölf Stunden fand sich die Jodwasserstoffsäure in den abgekühlten Röhren beträchtlich entfärbt, ausserdem konnte man eine grosse Menge schön ausgebildeter würfelförmiger Krystalle wahrnehmen. Die möglichst vorsichtig vorgenommene Oeffnung der Röhren ergab einen hohen Gasdruck, in der Hauptsache von Phosphorwasserstoffgas (PH_3) herrührend, und die würfelförmigen Krystalle erwiesen sich als aus Phosphoniumjodid bestehend, welches sich wohl nach der Gleichung

$$2\ P + 4\ JH = PJ_3 + PH_4J$$

gebildet haben dürfte. Der übrige feste Inhalt der Glasröhre bildete eine zimmtfarbige Kruste, ein Zersetzungsprodukt des Brasinols, mit amorphem Phosphor gemengt. Dasselbe wurde auf die schon oben angegebene Weise vom amorphen Phosphor getrennt, gefällt und getrocknet und stellte so ein rothbraunes, amorphes Pulver dar. Ein kleiner Antheil der Zersetzungsproducte des Brasinols, der aber nicht weiter untersucht werden konnte, fand sich auch in der Jodwasserstoffsäure gelöst. Fluorescenzerscheinungen konnten hiebei nicht beobachtet werden.

Die Analyse des zersetzten Brasinols ergab folgende Zahlen:

I. 0,1060 Substanz = 0,0936 H_2O und 0,2813 gr CO_2
II. 0,1103 „ = 0,0980 „ „ 0,2936 „ „

		Gefunden		Berechnet	
		I.	II.	für $C_{16}H_{26}O_3$	$C_{16}H_{24}O_3$
C	=	72,39	72,60	72,18	72,70
H	=	9,83	9,88	9,77	9,10
O	=	—	—	18,05	18,20
				100,00%	100,00%

Die erstere Formel ist wohl die wahrscheinlichere. Schmelzpunkt des Körpers bei 230°. — Demnach findet neben der Eliminirung von Sauerstoff auch Wasserstoff-Addition statt.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass bei der Darstellung des Brasinols und beziehungsweise bei der Trennung des letzteren von der Jodwasserstoffsäure durch Auswaschen starke Fluorescenzerscheinungen auftreten.

Da das reine Brasinol keine oder nur ganz minimale Fluorescenz zeigt, so muss die fluorescirende Substanz wohl der Jodwasserstoffsäure adhäriren. In der That wurde durch entsprechende Verdünnung der letzteren und durch Neutralisirung mit Aetznatron ein Körper von schmutzig-violetter Farbe ausgefällt, der, auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen, entweder der fluorescirende Körper selbst, oder doch der Träger desselben sein musste, da durch ihn alle behufs Reinigung angewendeten Waschwasser eine starke olivengrüne Fluorescenz zeigten.

Da eine zu näherer Orientirung ausgeführte Verbrennung des violetten Körpers einen Gehalt von anorganischer Substanz bis circa 70 Prozent zeigte, wurde derselbe mit Aetherweingeist extrahirt, welcher den fluorescirenden Körper vollständig aufnahm. Aus diesem Lösungsmittel liess sich letzterer als ein braungelber, amorpher Körper erhalten, der, im Wasser gelöst, wiederum starke Fluorescenz besass. Bei einer nochmals ausgeführten Elementaranalyse zeigte jedoch auch diese Substanz als Beimengung anorganische, jodhaltige Körper und der nach Abscheidung der letzteren

verbleibende, nunmehr wirklich organische Rest erwies sich als zu minimal, um seine Zusammensetzung mit Sicherheit ermitteln zu können.

Destillation des Brasilins mit Zinkstaub.

Da die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Brasilin und Brasinol neben der Eliminirung von Sauerstoff auch eine Anlagerung von Wasserstoff veranlasst, so wurde der Versuch einer Destillation mittelst Zinkstaub im Kohlensäurestrom vorgenommen. Allein obgleich zum ersten Versuch eine erhebliche Quantität reinen Brasilins verwendet wurde, ergab derselbe eine nur geringfügige Menge eines braunen empyreumatischen Destillates, welches sich leicht und vollständig in Aether löste, dagegen unlöslich in Benzol und alkalischen Flüssigkeiten war. Der Körper zeigte zwar eine ausgesprochene Tendenz zur Krystallisation, allein die zahlreichen kleinen krystallinischen Anhäufungen liessen sich von der braunen empyreumatischen Subsanz, in welcher sie eingebettet waren, nicht trennen. Eine Elementaranalyse des in Aether gelösten und durch Filtration und Verdunsten des Aethers möglichst gereinigten Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,1318 Substanz = 0,0764 H_2O und 0,4426 $C.O_2$
II. 0,1346 „ = 0,0806 „ „ 0,4480 „

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{16}H_{14}$	$C_{16}H_{16}$
C =	91,73	92,80	93,20	92,30
H =	6,44	6,66	6,80	7,70
O =	(1,83)	(0,54)	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Formel $C_{16}H_{14}$ dürfte den Vorzug verdienen. Die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten

Zahlen muss wohl allein nur auf Rechnung der unvollkommenen Reinheit der Substanz gesetzt werden.

Ein wesentlich verschiedenes Resultat ergab eine Destillation von einer kleinen Menge Brasinol mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom, wozu zwanzig Gramm Brasinol verwendet wurden.

Hiebei resultirte ein braunrother, dickflüssiger, empyreumatisch riechender Körper, der sich dem vorstehenden in seinen Eigenschaften hinsichtlich der Lösungsmittel analog verhielt und durch Verdunsten der filtrirten, ätherischen Lösung gereinigt und so als braunrother fester Körper erhalten wurde.

Leider war auch hier die Menge der erhaltenen Substanz eine so geringe, dass sie eben nur zu einigen Verbrennungen hinreichte, welche folgende Zahlen ergaben:

I. 0,0711 gr Substanz = 0,0453 gr H_2O und 0,1834 gr CO_2
II. 0,0693 „ „ = 0,0439 „ „ „ 0,1778 „ „

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{16}H_{18}O_4$
C =	70,34	69,97	70,08
H =	7,07	7,03	6,75
O =	—	—	23,35
			100,00%

Demzufolge wäre der Sauerstoffgehalt im Vergleiche zum Brasinol ($C_{16}H_{14}O_4$) unverändert geblieben und es hätte lediglich nur eine Wasserstoff-Addition stattgefunden.

Die Schmelzpunkte wurden, so gut es ging, bestimmt und gefunden für das Zersetzungsprodukt aus dem Brasilin bei 65° und für das aus dem Brasinol bei 116°.

Zersetzung des Brasilins in der Kalischmelze.

Schon *Liebermann* und *Burg* haben sich zur Zersetzung des Brasilins des schmelzenden Kalis bedient (vide pag. 7)

und dabei die Bildung von Resorcin beobachtet. In der letzten Zeit constatirten *Erdmann* und *Schultz* ausserdem noch die Bildung von Ameisensäure beim Behandeln des Hämatoxylins mit schmelzendem Kali.

Um die Ameisensäure als Zersetzungsprodukt auch für das Brasilin nachzuweisen, wurden mehrfache Versuche in dieser Richtung ausgeführt und zwar mit besonderer Rücksichtnahme auf die Temperatur des schmelzenden Kalis.

So wurde Brasilin mit der dreifachen Menge Kali erhitzt: im Oelbade bis zu 240° und bis zu 250—55°, ferner direkt bis zu 310° und schliesslich bis circa 335—340°.

Was die Zeit der Einwirkung betrifft, so war dieselbe abhängig gemacht von dem Grade der erreichten Zersetzung, welche im Oelbade selbst nach vier- bis sechsstündiger Erhitzung nur so weit ging, dass eine mit einem Glasstabe herausgenommene kleine Probe destillirtes Wasser nicht mehr kirschroth, sondern nur noch etwas trübe bräunlichroth färbte. Bei directer Erhitzung bis 310° verlief die Operation mit gleichen Quantitäten von Kali und Brasilin in circa einer Stunde und wurde unterbrochen, als eine kleine Probe des Tiegel-Inhaltes destillirtes Wasser nur mehr gelbbräunlich färbte. Die Reaktion war in den beiden letzten Fällen eine sehr energische und steigerte sich besonders beim Erhitzen des Tiegel-Inhaltes auf circa 340° bis zum theilweisen Verglimmen desselben.

Es versteht sich wohl von selbst, dass die weitere Behandlung der erhaltenen vier Schmelzen eine vollständig conforme war. Sie wurden in destillirtem Wasser gelöst, dann mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt und hierauf je eine entsprechende Quantität zur Erlangung der etwa vorhandenen flüchtigen Säuren aus einem Kolben abdestillirt. Der Kolbeninhalt aber wurde mit Aether extrahirt, letzterer verdampft und der Rückstand dann weiter untersucht, wie folgt:

Erste Schmelze (bei 240°): Das Destillat reagirt schwach sauer, mit kohlensauerem Natron neutralisirt und eingeengt, wird es auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Salpetersaures Silber bewirkt einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen wieder verschwindet. Das mit einer genügenden Menge Silbernitrat versetzte, vorher neutralisirte Destillat wurde noch weiter concentrirt, die entstandenen Krystalle mit wenig kaltem destillirtem Wasser abgewaschen und bei mässiger Wärme bis zu constantem Gewichte getrocknet.

Die Menge des krystallisirten Silbersalzes betrug

Tiegel und Silbersalz	=	16,3018 gr
Tiegel	=	16,2946 gr
Silbersalz	=	0,1072 gr

Nach dem Erhitzen des Tiegels:

Tiegel und Silber	=	16,3641 gr
Tiegel	=	16,2946 gr
Silber	=	0,0695 gr

Hieraus ergibt sich nach der Proportion:

Gefunden		Berechnet
1072 : 695 = 100 : x	und	167 : 108 = 100 : x
x = 65,57%		x = 64,67%

Demnach ist das erhaltene Silbersalz essigsaures Silber.

Der übrige Theil der Kalischmelze und zwar sowohl der in der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung suspendirte, als gelöste, wurde, wie bereits oben erwähnt, mit Aether ausgeschüttelt. Der abgehobene und filtrirte Aether zeigte keine Fluorescenz, er war braunroth gefärbt und hinterliess nach dem Verdunsten Krystalle, welche sich mit Alkalien tief roth färbten, also noch unverändertes Brasilin waren. Der restirende wässerige Antheil obiger Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen amorphen, schwarzbraunen Rückstand, welcher sich in Alkalien mit dunkel-

braunrother, in Alkohol mit braungelber Farbe löste. Seine Zusammensetzung war:

I. 0,1552 Substanz = 0,0614 H_2O und 0,3358 CO_2
II. 0,1860 „ = 0,0740 „ „ 0,4045 „
III. 0,1080 „ = 0,0430 „ „ 0,2374 „

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C =	59,01	59,32	59,95
H =	4,40	4,42	4,42
O =	—	—	—

Die erhaltenen Zahlen lassen sich auf keine einheitliche Formel zurückführen und liegt hier höchst wahrscheinlich kein einheitlicher, sondern ein Gemenge verschiedener Körper vor. Resorcin, das sich bei der Brasilin-Kalischmelze bilden soll, war nicht aufzufinden, dagegen brachte salpetrige Säure in der wässrigen Lösung des Körpers eine Bräunung hervor. (*Schoenbein*'sche Reaktion auf Pyrogallol, dessen Bildung jedoch erst zu erweisen wäre). Durch Eisenchlorid entstand eine tiefschwarze Färbung.

Zweite Schmelze (bei 250—255°). Um annähernd zu erfahren, in welchen Quantitäten sich wohl in der Schmelze Säure abspaltet, wurde die aus 50 gr Brasilin bereitete Kalischmelze, beziehungsweise das daraus erhaltene Destillat (470 ccm), mit Zehntel-Normal-Kalilösung titrirt und hiezu 33,25 ccm verbraucht. In der neutralen Flüssigkeit bringt Eisenchlorid eine rothe Färbung (Reaktion auf Essigsäure), Silbernitrat einen weissen Niederschlag hervor, der sich beim Erwärmen nur theilweise wieder löst, der übrige Antheil wird reducirt. (Reaktion auf Ameisensäure).

Das reducirte Silber beträgt nach mässigem Glühen des Filters nebst Inhalt in einem Porzellantiegel 0,1556 gr, entsprechend einem Gehalte an 0,06628 Ameisensäure.

Die ätherische Ausschüttelung des Schmelzrückstandes zeigte keine Fluorescenz, war dunkelrothbraun und gab

nach dem Verdunsten des Aethers wie bei der ersten Schmelze die erwähnte Brasilin-Reaktion. Ebenso gab der wässerige Antheil der Ausschüttelung nach dem Trocknen gleichfalls einen amorphen, schwarzen Rückstand, welcher in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase im Kohlensäurestrome erhitzt wurde, ohne dass jedoch nur die Spur eines flüchtigen, gut characterisirten Zersetzungsproduktes erhalten werden konnte.

Dritte Schmelze (bei 310°). Der ziemlich rasch verlaufende Process bei der direkten und höheren Erhitzung von Brasilin in der Kalischmelze hatte ein wesentlich verändertes Resultat zur Folge. Das aus der schwach mit Schwefelsäure übersättigten Kalischmelze erhaltene Destillat enthielt nur Ameisensäure und keine Essigsäure.

Die Aetherausschüttelungen des Rückstandes zeigten keine rothbraune, sondern eine schwach weingelbe Färbung; sie fluorescirten stark. Beim Verdunsten des Aethers blieben länglich prismatische Krystalle zurück, welche nach wiederholtem Reinigen und Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt bei 110° besassen und in wässeriger Lösung sich mit Alkalien nicht mehr roth, dagegen mit Eisenchlorid violett färbten. Dass die Krystalle wirklich Resorcin waren, wurde ausserdem noch durch die Elementaranalyse bestätigt, welche folgende Zahlen ergab:

0,1854 gr Substanz = 0,0902 H_2O und 0,4434 CO_2

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(OH)_2$
C =	65,21	65,45
H =	5,40	5,45
O =	(29,39)	29,10
	100,00	100,00

Der von der Aetherausschüttelung zurückbleibende wässerige Antheil, vom Wasser befreit, verhielt sich dem Rückstand aus den beiden vorigen Schmelzen analog.

Vierte Schmelze (bei circa 335° und darüber). Die Reaktion bei dieser Temperatur war eine sehr stürmische und verlief sehr rasch. Es entwickelten sich beträchtliche Mengen von Gasen, welche unter kleinen Detonationen (Entwicklung explosiver Gase?) verbrannten, und bei höher gesteigerter Temperatur gerieth der Inhalt des Tiegels in ein lebhaftes Verglimmen. In diesem Stadium der Zersetzung wurde der Schmelzprozess unterbrochen und mit dem Tiegelinhalt wie bisher verfahren. Das Destillat enthielt wiederum nur Ameisensäure. Der Aetherauszug war tiefgelb gefärbt und fluorescirte. Der Rückstand zeigte keine Krystallisation, sondern hinterblieb als eine tiefbraune schmierige Substanz, die sich nicht weiter reinigen liess, und beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Lösen in verdünnter Natronlauge die dem Resorcin charakteristische grüne Fluorescenz ergab. —

Der von der Aetherausschüttlung zurückbleibende wässerige Antheil der Schmelze zeigte, von Wasser befreit, folgende Zusammensetzung:

I. 0,0612 Substanz = 0,0286 gr H_2O und 0,1460 gr CO_2
II. 0,0806 „ = 0,0363 „ „ „ 0,1873 „ „

		Gefunden I.	II.
C	=	63,88	63,36
H	=	5,19	5,04
O	=	—	—

Auch diese Zahlen passen zu keiner Formel und lassen daher die Annahme zu, dass hier ein Gemenge verschiedener Körper vorliegt, wobei gleichzeitig bemerkt wird, dass in Folge der intensiven Erhitzung und dadurch bewirkten

theilweisen Verbrennung der Substanz nur minimale Quantitäten noch zur Untersuchung übrig blieben.

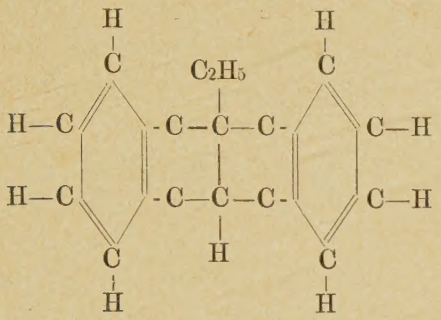
Ausser dem bereits oben erwähnten Versuche, aus dem ätherunlöslichen, schwarzen, amorphen Rückstand der Kalischmelze einen zweiten reineren Körper durch Sublimation zu gewinnen, wurden noch einige andere, die denselben Zweck verfolgten, ausgeführt, aber bis jetzt mit negativem Erfolge.

Die erhaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1. Beim Erhitzen von Brasilin mit Jodwasserstoffsäure entsteht durch Eliminirung von 1 At. O ein neuer Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_4$, das Brasinol.
2. Brasinol geht beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Glasröhren unter Wasserstoff-Addition und Abspaltung von Sauerstoff in einen braunrothen Körper von der Formel $C_{16}H_{26}O_3$ über.
3. Destillirt man Brasilin mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom, so entsteht in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{14}$.
4. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert das Brasilin Resorcin und, ähnlich dem Hämatoxylin, Ameisensäure, welch' letzteres mit schmelzendem Aetzkali neben dieser Säure Pyrogallol liefert.
5. Erhitzt man Brasilin mit schmelzendem Aetzkali längere Zeit (4—5 Stunden) nicht über 250° so entsteht neben Ameisensäure auch Essigsäure.

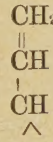
Ob der erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ ein Aethyl-Anthracen ist, wie dies nach der Formel wahrscheinlich, müssten weitere Versuche erst entscheiden, da die vorhandene geringe Menge hiezu vorerst nicht ausreicht.

Ein Aethyl-Anthracen von der Formel

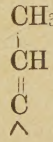


und mit dem Schmelzpunkte 60—61° wurde von *Liebermann* und *Tobias* (conf. Berl. Ber. 14, 803) erhalten.

Der Umstand, dass aus Brasilin beim Schmelzen mit Aetzkali, je nach der Höhe der Temperatur, Essigsäure oder Ameisensäure abgespalten wird, liesse sich vielleicht durch die Annahme erklären, es sei im Brasilin eine Gruppe



vorhanden, die beim Erhitzen in die Gruppe



übergehe.

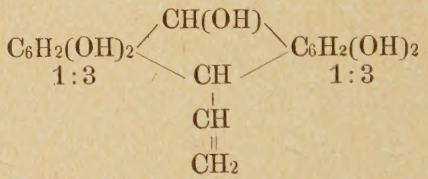
Tritt bei raschem Schmelzen die Zersetzung ohne vorhergehende Umlagerung ein, so würde, da die Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung eintritt, Ameisensäure entstehen, findet bei langsamem Erhitzen vorher Umlagerung statt, so wird sich Essigsäure bilden können.

In wie weit diese Annahme den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, wird sich wohl durch die weiteren Untersuchungen herausstellen. Ebensowenig gestatten die

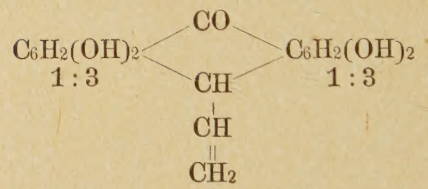
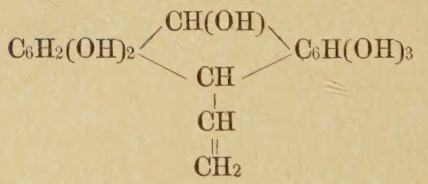
erhaltenen Resultate die Begründung einer Constitutionsformel für das Brasilin.

Die bis jetzt bekannten Thatsachen reichen zur endgültigen Erklärung der beobachteten Thatsachen nicht aus. Als möglich seien schliesslich nur folgende Constitutionsformeln für das Brasilin, Brasileïn und Hämatoxylin angeführt:

Brasilin:



Brasileïn:



Hämatoxylin: